Über

α-Chlor- und Thioindole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Giese
aus Charlottenburg.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Rostock
H. Winterberg's Buchdruckerei
1905.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Dem

Andenken seines teuren Vaters

sowie

seiner lieben Mutter

gewidmet.

Einleitung.

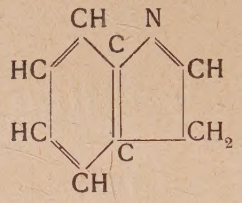
Nachdem A. Michaelis und dessen Schüler durch Einwirkung von Phosphoroxydchlorid auf die Pyrazolone eine Reihe äusserst interessanter, reaktionsfähiger Körper erhalten hatten, erschien es auch von Interesse, die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die den Pyrazolonen nachstehende Oxindole kennen zu lernen.

Die Indolverbindungen sind dem Pyrrol verwandte Körper. Sie enthalten gleich diesem den fünfgliedrigen, stickstoffhaltigen Ring, von dem jedoch zwei Kohlenstoffatome einem Benzolkern angehören. Sie können also als Benzopyrrolkörper angesehen werden, lassen sich aber von anderem Gesichtspunkte aus auch als innere Anhydride o-amidosubstituierter Benzolverbindungen auffassen. Die wichtigsten der zur Indolgruppe gehörigen Körper sind das Indol, Oxindol, Isatin und Indigo.

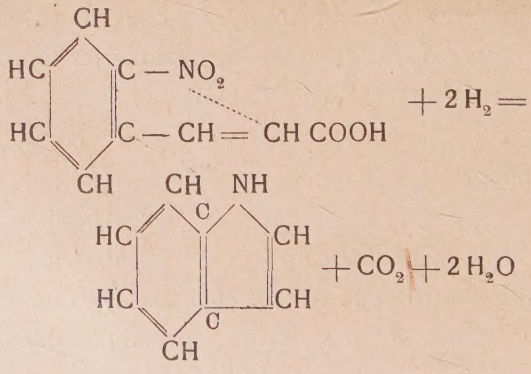
Die ersten Kenntnisse über den einfachsten Indolkörper, das Indol und über das Oxindol stammen aus dem Jahre 1865, in welchem Bayer und Knop[1] die Untersuchung des Isatins in Angriff nahmen. Durch

1) Ann. 140, 1.

successive Behandlung des Isatins mit Natriumamalgam und mit Zinn und Salzsäure erhielten sie das Dioxindol und das Oxindol. Eine weitere Reduktion gelang Baeyer zunächst nicht, jedoch gab er schon damals dem hypothetischen Reduktionsprodukte des Oxindols die Formel



und den Namen Indol. Durch Glühen mit Zinkstaub, einer vorher noch nicht angewandten Reduktionsmethode, gelang es Baeyer[1] später auch das Indol zu erhalten. Im Jahre 1868 wurde von demselben Forscher[2] eine direkte Darstellung des Indols aus Indigoblau mittelst Zinkstaub aufgefunden. Die erste synthetische Darstellung gelang Baeyer und Emmerling[3] 1869 durch Reduktion der o-Nitrozimmtsäure, indem sie dieselbe mit Kalihydrat und Eisenfeile zusammenschmolzen. Dieser Vorgang, auf Grund dessen Baeyer dem Indol die jetzige Imidformel gab, vollzieht sich nach folgender Gleichung:



1) Ann. 140, 295. 2) Ber. 1, 17. 3) Ber. 2, 680.

Auch als Produkt verschiedener pyrogener Reaktionen wurde das Indol erhalten. So gewannen es Baeyer und Caro[1] beim Durchleiten von mono- und dialkylierten Anilinen und o-Toluidinen durch ein glühendes Rohr, und besonders reichlich erhielt es Fileti[2] durch Destillation von o-Cumidin über glühendes Bleioxyd.

Baeyer war es zunächst nur unter Anwendung hoher Temperaturen gelungen, das Indol darzustellen, bis er[3] im Jahre 1879 eine Methode fand, es auch auf nassem Wege zu erhalten. Durch Behandeln von Isatin mit Phosphorpentachlorid hatte er Isatinchlorid erhalten, das sich bei der Reduktion in Indigoblau überführen liess. Als er nun denselben Versuch mit dem Oxindol ausführte, erhielt er zwar ein Chlorindol aber anstelle des erwarteten Monochlorindols das Dichlorindol. Die Reduktion dieses Körpers war wegen der leichten Verharzung mit den grössten Schwierigkeiten verbunden. Erst nach langen vergeblichen Versuchen erhielt Baeyer das Indol beim Eintragen von Natriumstücken in die heisse alkoholische oder amylalkoholische Lösung.

Während Baeyer so seine Untersuchungen über die Indolkörper anstellte, erlangten diese auch eine grosse physiologische Bedeutung als Spaltungsprodukte von Eiweisskörpern. So wurde das Indol neben dem Skatol von Brieger[4] in geringer Menge aus den

1) Ber. 10, 692, 1262.
2) Ber. 16, 2928.
3) Ber. 12, 456.
4) Journ. f. prakt. Ch. 17, 133.

menschlichen Exkrementen isoliert und von demselben Forscher[1] aus der Leber, von E. Salkowski[2] auch aus dem Fleische dargestellt. Auch wies Nencki[3] seine Entstehung bei der Digestion von Eiweiss mit Pankreasferment nach und durch die Untersuchungen desselben Gelehrten[4] und diejenigen von Engler und Janecke[5] wurde weiter der Nachweis erbracht, dass sich Indol neben Skatol beim Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat bildet.

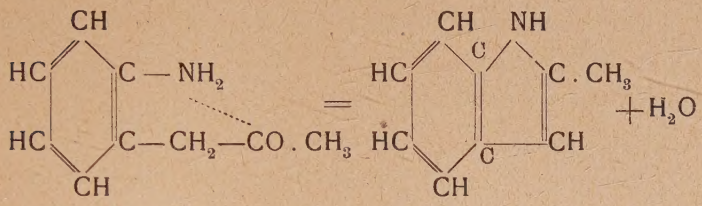
Von den alkylierten Indolen wurde so zuerst das Skatol, das β-Methylindol, aus den Eiweisskörpern isoliert. Man hielt es anfangs für isomer mit dem Indol und bezeichnete es deshalb als Pseudoindol. Im Jahre 1880 erhielt es dann auch Baeyer[6] durch Destillation eines Reduktionsproduktes von Indigo mit Zinkstaub; auch gelang es Fischer und German,[7] es durch Erhitzen von Anilin, Glycerin und Chlorzink herzustellen.

Synthetisch wurde von den Alkylindolen zuerst das α-Methylindol von Baeyer und Jackson[8] bei der Reduktion von o-Nitrophenylaceton mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten. Bei dieser Reaktion bildet sich intermediär das o-Amidophenylaceton, das sich unmittel-

---

1) Hoppe-Seylersche Zeitschr. f. phys. Ch. 3, 141.
2) „ „ „ „ „ „ 8, 462.
3) Ber. 7, 1593; 8, 336.
4) Journ. f. prakt. Ch. 17, 98.
5) Ber. 9, 1414.
6) Ber. 13, 2339.
7) Ber. 16, 710.
8) Ber. 13, 187; 14, 879.

bar unter Wasserabspaltung zu α-Methylindol kondensiert, wie folgende Gleichung veranschauligt:

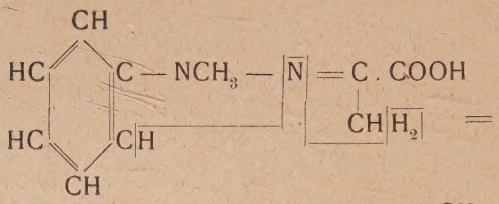


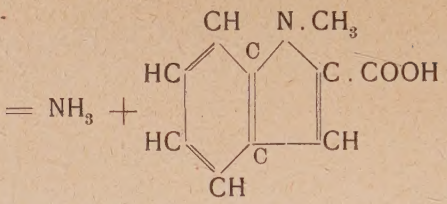
Trotz der verhältnismässig grossen Anzahl von Darstellungsmethoden blieb die Herstellung des Indols und seiner Derivate schwierig, bis es E. Fischer gelang, eine Methode zu finden, die die synthetische Darstellung der mannigfaltigsten Indolderivate gestattete.

Beim Zusammenbringen von α-Methylphenylhydrazin mit der berechneten Menge Brenztraubensäure hatten E. Fischer und Fr. Jourdan[1] die Methylphenylhydrazonbrenztraubensäure erhalten. Als E. Fischer und O. Hess[2] auf diese verdünnte Salzsäure einwirken liessen, erhielten sie unter Abspaltung von Ammoniak die n-Methylindolcarbonsäure, die bei der trockenen Destillation das n-Methylindol lieferte. A. Michaelis[3] gelang es auf analoge Weise eine grosse Anzahl von n-Derivaten des Indols zu erhalten. Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

---

1) Ber. 16, 2246.
2) Ber. 17, 559.
3) Ber. 26, 2176; 30, 2812.

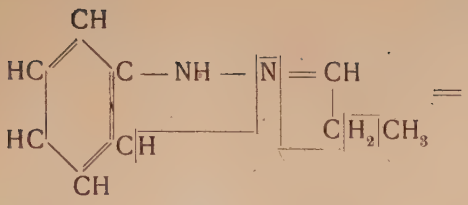




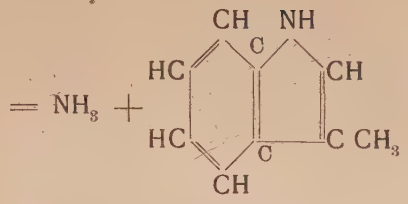
Dieses Verfahren ist jedoch nicht anwendbar bei den primären, also nicht α-substituierten Phenylhydrazin und noch weniger bei den Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen. Durch Schmelzen mit Chlorzink gelang jedoch E. Fischer[1] auch hier die Überführung in die Indole. Diese letztere Methode ist brauchbar für die Phenylhydrazone der gesättigten Ketone und Ketonsäuren, welche neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, sowie auch für die Phenylhydrazone der Aldehyde. Die Reaktion verläuft stets in gleichem Sinne. Der äussere Stickstoff der Hydrazingruppe wird als Ammoniak abgespalten und die Reste treten zum Indolring zusammen, wie folgende Beispiele zeigen:

---

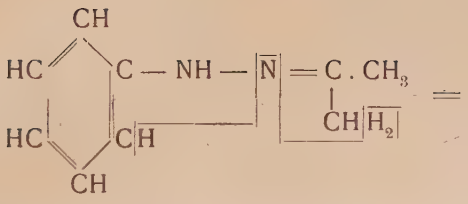
1) Ann. 236, 316.



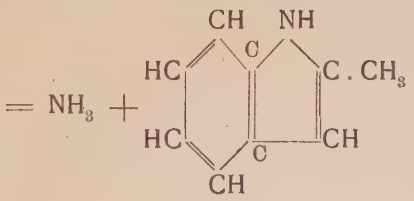
Propylidenphenylhydrazon



Skatol



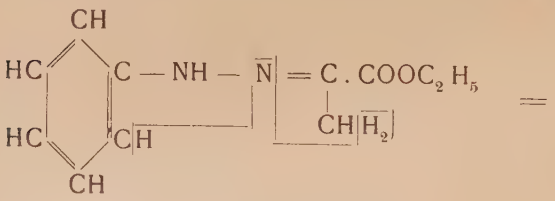
Acetonphenylhydrazon



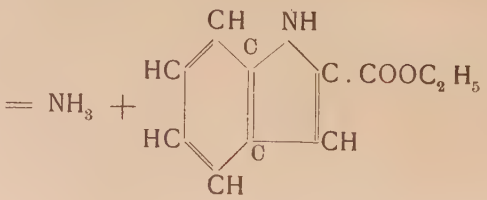
Methylketol

Während bei den Versuchen Fischers die Verbindungen der Brenztraubensäure mit den α-substituierten Phenylhydrazinen sich sehr leicht und zwar schon durch Einwirkung verdünnter Salzsäure in die Carbonsäuren substituierten Indole verwandelten, gelang

Fischer[1] diese Reaktion bei den Verbindungen der Brenztraubensäure mit den primären Phenylhydrazin nur durch Anwendung von Chlorzink und auch dann nur mit schlechter Ausbeute. Gute Ergebnisse erzielte Fischer bei Anwendung von Chlorzink erst dann, als er anstelle der Phenylhydrazonbrenztraubensäure den Ester anwandte. Dabei bildete sich zunächst der Indolcarbonsäureester, welcher dann durch anhaltendes Schmelzen mit Kalk das betreffende Indol lieferte.



Phenylhydrazonbrenztraubensäureester



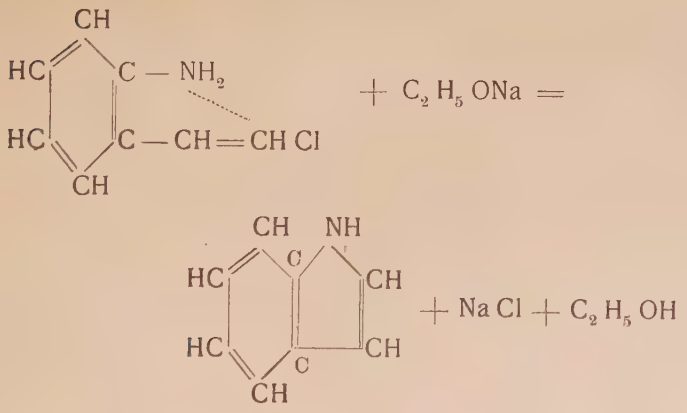
Indolcarbonsäureester

Die Fischer'sche Synthese liess sich nun aber nicht nur bei den Verbindungen der Phenylhydrazine mit der α-Ketonsäure, der Brenztraubensäure, sondern auch bei den Phenylhydrazonen der β- und γ-Ketonsäuren anwenden. Während aber bei der γ-Ketonsäure, der Lävulinsäure, die Indolsynthese leicht und wie bei den gewöhnlichen Ketonen selbst verlief, boten die

1) Ann. 236, 119.

β-Ketonsäuren Schwierigkeiten. Die Verbindungen der α-substituierten Phenylhydrazine mit dem Acetessigester gingen zwar auch mit Chlorzink leicht in Indolcarbonsäureester über, dagegen waren die Verbindungen des primären Phenylhydrazins mit den Acetessigestern unbeständig und verloren sofort ein Molekül Alkohol, indem sie in Pyrazolone übergingen. Nur durch sofortige Einwirkung von Chlorzink auf die aus Phenylhydrazin und Acetessigester erhaltene Verbindung gelang es Fischer[1] neben dem in grosser Menge gebildeten Phenylmethylpyrazolon, den α-Methylindolcarbonsäureester zu erhalten.

Noch einen weiteren Beweis für die Konstitution der Indole gab Lipp[2], der das Indol aus dem o-Amidochlorstyrol durch Erhitzen mit Natriumaethylat erhielt, wobei die Reaktion folgendermassen verläuft:

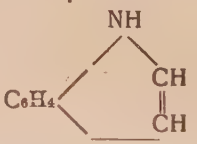


1) Ann. 236, 120.
2) Ber. 17, 1067.

In entsprechender Weise erhielt derselbe Forscher[1] aus dem methylierten o-Amidochlorstyrol auch das n-Methylindol.

Die Darstellung der Indole erfuhr schliesslich noch eine Erweiterung durch die Beobachtung, dass beim Erhitzen von Anilin mit Verbindungen, welche die Gruppe $CO\,CH_2\,Cl$ enthalten, Indole entstehen. So erhielt zunächst Nencki[2] das einfache Indol aus Monochloraldehyd durch Erhitzen mit Anilin. Mit besserem Erfolge wandte er anstatt des Monochloraldehyds ein Gemisch von Dichloraether und Wasser an, wobei sich das Monochloraldehyd bildet und im Entstehungszustande wirkt. Bei dieser Bildungsweise, die sich zur Darstellung des Indols besonders eignet, entstehen intermediär Monochloraethylidenanilid und Anilinoaethylidenanilid, von denen das Letztere nach folgender Gleichung in Indol u. Anilin zerfällt:

$$C_6H_5 . N : N : CH . CH_2 . NH . C_6H_5 . = C_6H_5 . NH_2 +$$

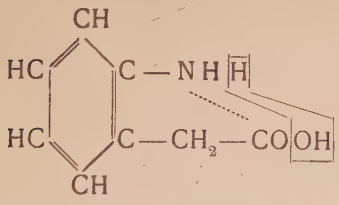


In entsprechender Weise erhielt Nencki[3] noch aus Monochloraceton das α-Methylindol, Aug. Bischler und Brion[4] aus Phenacylbromid das α-Phenylindol und Bischler und Firemann[5] aus Desylbromid das α-, β-Diphenylindol. Die letztgenannte Verbindung erhielt auch R. Japp und F. S. Murray[6] aus Benzoin durch Behandeln mit überschüssigem Anilin und Chlorzink.

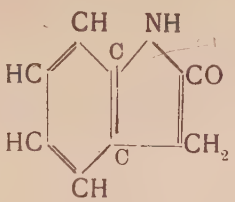
1) Ber. 17, 2508.
2) Ber. 20, R. 753.
3) Ber. 20, R. 753.
4) Ber. 25, 2860.
5) Ber. 26, 1336.
6) Ber. 26, 2638.

Die Oxindole, von Brunner als α-Indolinone bezeichnet, sind Ketodihydroindole, lassen sich indessen auch als Lactame o-amidosubstituierter Phenylessigsäuren auffassen. Von den Indolen unterscheiden sie sich also durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Hydroxylgruppe. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe zeichnet sich jedoch durch grosse Beweglichkeit aus, so dass die Oxindole sowohl in der Keto- wie in der Enolform wirken können.

Zuerst wurde das Oxindol von Baeyer und Knop[1] bei der Reduktion von Isatin mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten. In alkalischer Lösung schreitet die Reduktion nur bis zum Dioxindol fort. Baeyer[2] sowie Bedson[3] gewannen es dann synthetisch durch Reduktion von o-Nitrophenylessigsäure, wobei die zunächst gebildete o-Amidophenylessigsäure sofort in ihr inneres Anhydrid, das Oxindol, zerfällt.



o-Amidophenylessigsäure

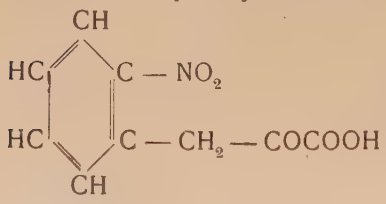


Oxindol

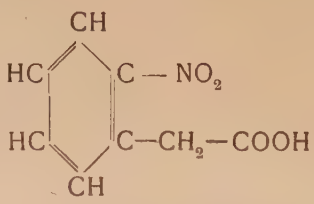
Baeyer war bei dieser Darstellung von der Phenylessigsäure ausgegangen und hatte zur weiteren Verarbeitung das durch Nitrieren derselben erhaltene Gemisch der verschiedenen Nitrosäuren angewandt. Mit

1) Ann. 140, 9.
2) Ber. 11, 582.
3) Journ. chem. soc. 1880, 1, 93.

weit besserem Erfolg benutzte ich statt dessen zur Darstellung des Oxindols reine o-Nitrophenylessigsäure, die ich nach einer neueren von A. Reissert[1] angegebenen Methode durch Kondensation von Oxalester und o-Nitrotoluol mittelst Natriumaethylat und Oxydation der entstandenen o-Nitrophenylbrenztraubensäure mittelst Wasserstoffsuperoxyd darstellte.



o-Nitrobrenztraubensäure

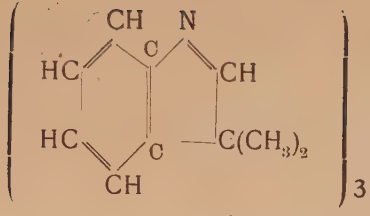


o-Nitrophenylessigsäure

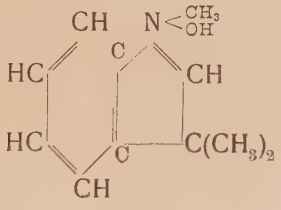
Nachdem Fischer seine Indolsynthese aufgestellt hatte, gelang es Colmann[2], das n-Methyloxindol aus der nach seinen Angaben dargestellten n-Methylindolcarbonsäure durch Überführung derselben in das Dibrommethyloxindol und Reduktion dieser Bromverbindung mit Zink und Salzsäure zu erhalten. Dementsprechend stellten auch A. Michaelis und Robisch[3] das n-Aethyl- und n-Propyloxindol dar.

Eine allgemeinere Darstellungsweise der Oxindole wurde von Brunner[4] auf Grund der Fischerschen Synthese entdeckt. Brunner[5] hatte durch Erwärmen von Isobutylidenphenylhydrazon mit alkoholischem Chlorzink eine Base erhalten, der er folgende Formel gab:

1) Ber. 30, 1036; Centr. 1897, 1161.
2) Ann. 248, 120.
3) Ber. 30, 2812.
4) Monatshefte f. Chem. Bd. XVI, XVII, XVIII.
5) „ „ „ „ XVI, 849.

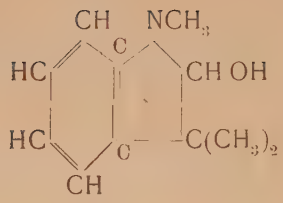


Die Formel liess Brunner die Existenz einer monomolekularen Base vermuten. Bei der Einwirkung von alkoholischen Chlorzink auf Isobutylidenmethylphenylhydrazon erhielt er[1] zwar eine solche Base, jedoch nicht eine zur hypothetischen Base $C_{10}H_{11}N$ homologe Verbindung, sondern eine solche mit der Formel $C_{11}H_{15}NO$, die sich somit durch CH_4O von ersterer unterschied. Die beiden Verbindungen zeigten jedoch grosse Ähnlichkeit und gaben beim Erhitzen mit Salzsäure Indolderivate, erstere das α-, β-Dimethylindol, die zweite das n-, α-, β-Trimethylindol. Brunner gab der Base $C_{11}H_{15}NO$ den Namen n-Methyl- β-, β-Dimethyl-Indoliumoxydhydrat und die Konstitution:

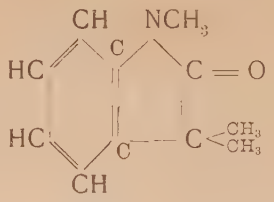


Piccinini[2] zeigte jedoch später, dass diese Verbindung ein Jodmethylat bildet, somit tertiär ist und ihr daher die Formel

1) Monatsh. f. Ch. Bd. XVII, 215.
2) Gazz, chim. 27, 1473.



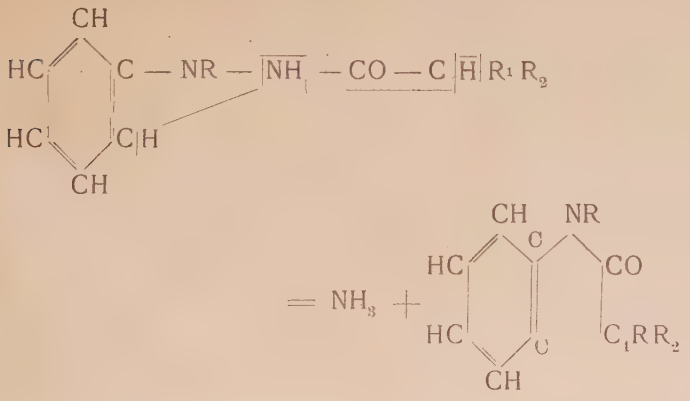
zukommt. Die Gruppe dieser Verbindungen erhielt dann den Namen Indolinole. Durch Oxydation dieses Indolinols nun erhielt Brunner[1] eine Verbindung der Zusammensetzung:



Er gab der Muttersubstanz dieser Gruppe, dem Oxindol, die korrektere Bezeichnung Indolinon, so dass die erhaltene Verbindung das n-Methyl-β, β-Dimethyl-α-Indolinon darstellte. Es schien nun Brunner möglich, nicht nur aus Aldehydderivaten sondern auch aus Fettsäurederivaten des Methylphenylhydrazins durch Abspaltung von Ammoniak die Indolinone zu erhalten. Seine Bemühungen, nach der Methode von Fischer durch Einwirkung von Salzsäure oder Chlorzink das Ammoniak abzuspalten, blieben jedoch erfolglos. Erst beim Erhitzen mit Kalk erreichte Brunner[2] sein Ziel. Zuerst wandte er hierbei das Isobutyrylmethylphenylhydrazid an. Die hieraus erhaltene Verbindung zeigte

1) Monatsh. f. Ch. XVII, 236.
2) „ „ „ XVII, 465.

vollkommene Übereinstimmung mit derjenigen, welche Brunner durch Oxydation aus der Indoliumbase erhalten hatte. Auch diese bezeichnete er[1] daher als n-Methyl-$_1$3,-$_2$-Dimethyl-α-Indolinon. Nachdem Brunner festgestellt, dass auch andere Methylphenylhydrazide die Reaktion liefern, untersuchte er auch das Verhalten der nicht α-substituierten Phenylhydrazide und fand, dass auch bei diesen die Reaktion in gleicher Weise verläuft. So erhielt er[2] zunächst aus Isobutyrylphenylhydrazid das $_3$-$_2$-Dimethylindolinon, alsdann aus Acetylphenylhydrazid das Oxindol[3] oder α-Indolinon, aus Propionylphenylhydrazid das Atroxindol oder β-Methyl-α-Indolinon, aus Butyrylphenylhydrazid das β-Aethylindolinon und schliesslich aus Phenacetylphenylhydrazid das $_3$-Phenylindolinon. Die Reaktion verläuft hierbei stets in gleicher Weise und zwar folgendermassen:

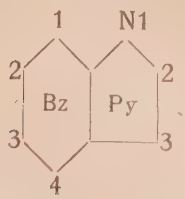


1) Monatsh. f. Ch. XVII, 481.
2) „ „ „ XVIII, 105.
3) „ „ „ XVIII, 530.

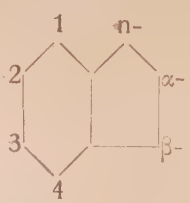
Jedoch machte Brunner[1] die Erfahrung, dass die Reaktion dann die geringste Ausbeute an Indolinon liefert, wenn R_1 und R_2 Wasserstoffatome sind, wenn also das nicht substituierte Radikal Methyl mit der Carbonylgruppe verbunden ist. Die gleiche Beobachtung machte auch ich, was mich veranlasste, bei der Darstellung des Oxindols selbst die vorher erwähnte Darstellungsweise aus o-Nitrophenylessigsäure vorzuziehen, während ich zur Darstellung der β-alkylierten Oxindole die Brunnersche Darstellungsweise mit gutem Erfolg anwandte.

E. Fischer[2] hatte im Anschluss an seine Untersuchungen im Einverständnis mit Baeyer den Vorschlag gemacht, dem Pyrrolring das Symbol Pr, dem Benzolring das Symbol Bz zu geben und in ersterem die Zählung mit dem Stickstoff, im letzterem mit dem dem Stickstoff korrespondierenden Kohlenstoffatom zu beginnen. Verbreiteter und der einfacheren Schreibweise wegen vorzuziehen ist die auf denselben Grundlagen beruhende Bezeichnung im Pyrrolring mit n-, α-, β-, im Benzolring mit 1, 2, 3, 4.

I.



II.



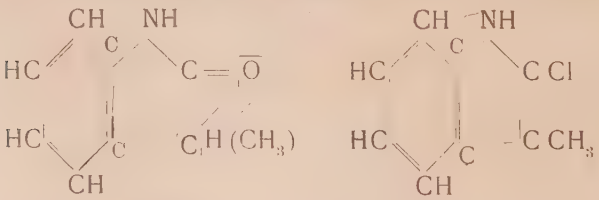
Die Ergebnisse meiner Untersuchungen waren nun in der Hauptsache folgende:

1) Monatsh. f. Ch. XVIII, 527.
2) Ann. 236, 121.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid auf das Oxindol erhielt ich das α-Chlorindol, wobei das Oxindol in der Enolform wirkt. Das Chlorindol zeigte alle von Fischer[1] auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen angegebenen allgemeinen Eigenschaften der Indole. Es bildete weisse Blättchen, die durch den Indolgeruch charakterisiert waren, auch zeigten die Dämpfe des Chlorindols die Fichtenspahnreaktion. Mit Pikrinsäure gab es das so charakteristische in roten Nadeln kristallisierende Pikrat und reagierte gegen salpetrige Säure den Indolen entsprechend. Von dem von Baeyer[2] dargestellten Dichlorindol unterschied es sich ausser durch den niedrigeren Schmelzpunkt dadurch, dass das nicht mehr basische Dichlorindol kein Pikrat mehr bildet und auch nicht die Fichtenspahnreaktion gibt. Leider erwies sich das Chlorindol als äusserst leicht zersetzlich, indem es unter Abspaltung von Salzsäure vollkommen zerfiel. Da infolgedessen die Ausbeute eine sehr geringe war und sich die homologen Indole durch grössere Beständigkeit gegen Säuren auszeichnen, so versuchte ich von einem methylierten Oxindol ausgehend, ein Methylchlorindol darzustellen. Bei Anwendung des n-Methyloxindols erzielte ich jedoch kein besseres Resultat als bei dem einfachen Oxindol. Dagegen erhielt ich mit dem β-Methylindolinon einen weit beständigeren Körper, das β-Methylchlorindol oder Chlorskatol. Seine Eigenschaften gleichen im allgemeinen denjenigen des Chlorindols, doch gibt die Verbindung nicht die Fichtenspahn-

1) Ann, 236, 122.
2) Ber. 12, 456.

reaktion. Es entspricht dies dem Verhalten der α-, β-Dialkylindole, die im Gegensatz zu allen sonstigen Indolen sämtlich die Fichtenspahnreaktion nicht liefern. Da auch das α-, β-Dichorindol diese Reaktion nicht giebt, so lässt sich daraus schliessen, dass nicht nur die α-, β- alkylierten Indole, sondern überhaupt alle α-, β-substituierten Indole die Fichtenspahnreaktion nicht zeigen. Mit salpetriger Säure ergab das Chlorskatol analog den α-, β-alkylierten Indolen ein gelbes Nitrosamin. Auch gelang es mir eine Acetylverbindung zu erhalten, wie dies für die Indole überhaupt charakteristisch ist, während, gleichfalls entsprechend dem Verhalten der sonstigen Indole, der Versuch der Darstellung eines Jodmethylates erfolglos blieb. Da in dem Chlorskatol das Wasserstoffatom der β-Stellung durch die Methylgruppe ersetzt ist, es ferner ein Nitrosamin bildet und auch in seinem sonstigen Verhalten den α-, β-, dialkylierten Indolen gleicht, so ist hierdurch zugleich bewiesen, dass das Chloratom sich nur in der α-Stellung befinden kann und daher folgendermassen aus dem β-Methylindolinon entsteht:



Noch ein weiteres Chlorindol, das β-Aethylchlorindol stellte ich dar, das sich jedoch als weniger beständig wie das Chlorskatol erwies.

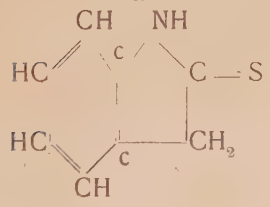
Das Chloratom ist in dem Chlorskatol fest gebunden. Es liess sich auch durch Kochen mit alkoholischer

Kalilauge nicht ersetzen. Erst beim Erhitzen im Rohr auf 160° gelang es mir, anstelle des Chloratoms wieder die Hydroxylgruppe einzuführen, wobei sich das β-Methylindolinon zurückbildete. In analoger Weise wie die alkoholische Kalilauge reagierte auch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung auf das Chlorskatol, indem das Chloratom durch die SH-Gruppe ersetzt wurde. Das entstandene β-Methylthioindol zeigte grosse Ähnlichkeit mit den Indolinonen. Es gab gleich diesen ein in roten Nadeln kristallisierendes Pikrat, ferner besass es ebenfalls reduzierende Eigenschaften und gab eine Nitrosoverbindung. Dagegen gab das β-Methylthioindol nicht die charakteristische Indolinonreaktion[1] mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat und besass einen mehr sauren Charakter als das entsprechende β-Methylindolinon.

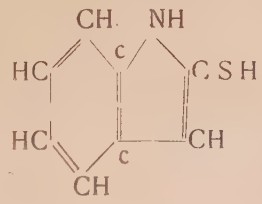
In anologer Weise wie die Darstellung des β-Methylthioindols gelang auch die des β-Aethylthioindols. Im Gegensatz zu den Aethylverbindungen der Indolinone, die einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Methylverbindungen aufweisen, zeigte das Aethylthioindol einen bedeuteud höheren Schmelzpunkt als die Methylverbindung.

Für die Thioindole lassen sich zwei Formeln aufstellen:

I.



II.



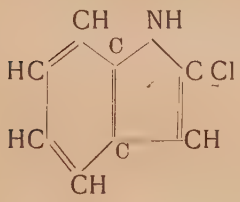
1) Monatsh. f. Ch, XVII, 238.

Die erste entspricht der für die Oxindole aufgestellten Formel. Das Verhalten des β-Methylthioindols gegen Jodmethyl in alkalischer Lösung spricht jedoch mehr für die zweite Formel. Während nämlich das β-Methylindolinon [1] beim behandeln mit Jodmethyl in alkalischer Lösung weiter methylierte Verbindungen von einem mehr sauren Charakter liefert, entstand bei analoger Behandlung des β-Methylthioindols eine Verbindung, die einen mehr basischen Charakter zeigte. Aus diesem Grunde und wegen seiner sonstigen Eigenschaften, seiner leichten Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und seinem knoblauchartigem Geruche, ist der entstandene Körper wohl als ein Thioäther aufzufassen, sodass sich also in diesem Falle das Thioindol der Formel II entsprechend verhält.

1) Monatsh. f. Ch. XVIII, 536.

Experimenteller Teil.

α-Chlorindol.



Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des α-Chlorindols diente das Oxindol. Dieses erhielt ich am besten aus der o-Nitrophenylessigsäure,[1] die ich nach den Angaben von A. Reissert[2] durch Kondensation von Oxalester und o-Nitrotoluol mittelst Natriumaethylat und durch Oxydation der entstandenen o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Wasserstoffsuperoxyd darstellte.

Zur Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure löste ich 25 g derselben in 75 g Eisessig, setzte 150 g konzentrierte Salzsäure und allmählich 50 g Zinn hinzu und liess das Gemisch etwa 12 Stunden stehen. Sodann filtrierte ich die Flüssigkeit ab, verdünnte die-

1) Ber. 11, 583.
2) Ber. 30, 1036.

selbe mit Wasser und fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wurde ein wenig auf dem Wasserbade eingedampft, mit Soda neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Lösung erhielt ich das Oxindol nach dem Verdunsten des Äthers in zur Weiterverarbeitung genügend reinem Zustande.

2 g dieses Oxindols wurden mit 12 g Phosphoroxychlorid 10 Minuten auf 58° erwärmt. Die braun gefärbte Flüssigkeit löste ich in Äther und goss sie allmählich unter Kühlung in einen Kolben, in dem sich mit Wasser angerührte Schlemmkreide befand. Den Äther brachte ich zur Verdunstung und destillierte das Gemisch mit Wasserdämpfen, wobei das α-Chlorindol überging und grösstenteils schon im Kühler erstarrte. Durch Auskochen mit Wasser konnte ich aus den harzigen Rückständen noch einen Teil des Oxindols zurückerhalten. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser, dem ein wenig Alkohol zugesetzt war, erhielt ich das Chlorindol in reinem Zustande.

Die Ausbeute war wegen der leichten Verharzung der Indole bei Einwirkung von Säuren eine sehr geringe, und es gelang mir, weder durch Veränderung der Temperatur oder Dauer der Einwirkung noch durch Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel eine bessere Ausbeute zu erlangen. Auch als ich an Stelle von Phosphoroxychlorid Phosphortrichlorid anwandte, wobei ich 2 g Oxindol mit 12 g Phosphortrichlorid 30 Minuten auf 80° erhitzte, verbesserte sich die Ausbeute nicht.

Das Chlorindol bildet weisse, glänzende Blättchen, die bei 81° sich zu zersetzen beginnen und bei weiterem schnellem Erhitzen bei 93° vollkommen zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen, bei weiterem, langsamem Erhitzen zu einer schwarzen, unschmelzbaren Masse zusammensintern. Es besitzt einen starken, an Indol, erinnernden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser hervortritt. In Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig ist es leicht, in heissem Wasser dagegen schwer löslich. In konzentrierter Kalilauge löst es sich sehr wenig und wird durch Salzsäure wieder abgeschieden, in Salzsäure ist es unlöslich und zersetzt sich beim Erhitzen mit dieser. Wie das einfache Indol verbindet es sich mit Pikrinsäure zu einem in roten Nadeln kristallisierenden Pikrat. Ebenso färben die Lösungen und der Dampf des Chlorindols einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschrot. Eine Lösung in Eisessig wird durch konzentrierte, wässerige Natriumnitritlösung rot gefärbt, und es scheidet sich beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser ein roter Niederschlag ab. Das Chlorindol zersetzt sich schon nach kurzer Zeit vollkommen unter Entwicklung von Salzsäure und Zurücklassung einer schwarzen kohligen Masse.

Chlorbestimmung.

Die Chlorbestimmung führte ich nach Carius im Rohr bei 200° mit rauchender Salpetersäure aus, wobei ich wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers ein geschlossenes Wägeröhrchen anwandte.

0,1563 g Substanz ergaben 0,1465 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 23,39 %	23,18 %

Stickstoffbestimmung

0,1180 g Substanz ergaben bei 13° und 773 mm Druck 9,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,26 %	9,36 %

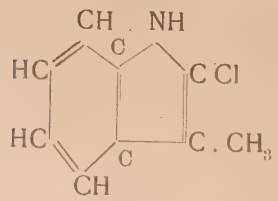
Kohlenwasserstoffbestimmung.

Diese führte ich in meinem mit Kupferoxyd und Bleichromat gefüllten Rohr aus.

0,1476 g Substanz ergaben 0,3415 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,35 %	63,10 %
H = 3,99 %	4,34 %

α-Chlorskatol.



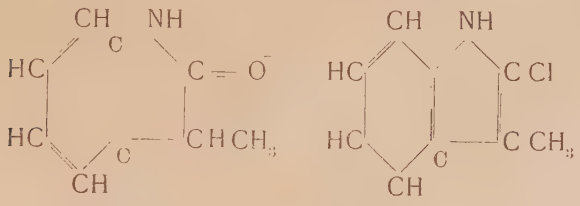
Zur Darstellung des α-Chlorskatols diente das β-Methylindolinon, welches ich nach den Angaben von Brunner[1] durch Erhitzen von Propionylphenylhydrazid mit Kalk darstellte.

8 g dieses Indolinons werden mit 50 g Phosphortrichlorid 20 Minuten auf 80° erwärmt. Die Flüssigkeit

1) Monatsh. f. Ch. XVIII, 532.

wird in Äther gelöst und nach und nach in einen Kolben, in dem sich Eis befindet, gegossen. Als dann neutralisiert man die Flüssigkeit mit Kalilauge und destilliert sie mit Wasserdämpfen. Das Chlorskatol geht mit den Wasserdämpfen über und erstarrt schon grösstenteils im Kühler. Durch Umkristallisieren aus Ligroin wird das erhaltene Produkt gereinigt. Wendet man anstelle von Phosphortrichlorid Phosphoroxychlorid an, so genügt schon ein Erhitzen von 12 Minuten auf 60°. Die Ausbeute war jedoch in diesem Falle nicht sogut, wie bei Anwendung des Phosphortrichlorids.

Die Bildung des α-Chlorskatols aus dem β-Methylindolinon erfolgt in der Weise, dass das Sauerstoffatom mit dem in β-Stellung befindlichen Wasserstoffatom austritt und durch ein Chloratom ersetzt wird. Zwischen der α- und β-Stellung tritt alsdann eine doppelte Bindung ein.



Das Chlorskatol bildet weisse, glänzende Blättchen, die bei 113° schmelzen. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig sehr leicht löslich, schwerer dagegen in Ligroin und heissem Wasser. Gleich dem Skatol besitzt es einen sehr starken, anhaftenden, fäcalartigen Geruch. Analog den α, β-Dialkylindolen zeigt es die Fichtenspahnreaktion nicht. Bei längerer Aufbewahrung färbt es sich rötlich und verharzt schliesslich vollkommen. Mit Jodmethyl behandelt giebt es

entsprechend den übrigen Indolen kein Jodmethylat. In konzentrierter Salzsäure ist es nicht löslich, bei längerem Kochen mit dieser Säure aber zersetzt es sich allmählich. In ganz geringer Menge löst es sich in konzentrierter Kalilauge und wird aus der Lösung durch Neutralisieren mit Salzsäure wieder abgeschieden. In verdünnter Salzsäure und Kalilauge ist es in der Wärme löslich und scheidet sich beim Erkalten daraus wieder aus.

Die Analyse des Chlorskatols führte ich entsprechend der des Chlorindols aus.

Chlorbestimmung.

0,2216 g Substanz ergaben 0,1911 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 21,41 %	21,32 %

Stickstoffbestimmung.

0,1264 g Substanz ergaben bei 14° und 759 mm Druck 9,25 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,48 %	8,69 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2138 g Substanz ergaben 0,5097 g CO_2 und 0,0981 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,24 %	65,02 %
H = 4,87 %	5,13 %

Pikrat des α-Chlorskatols.

$(C_9 H_8 NCl) . (C_6 H_2 [NO_2]_3 OH)$

Vermischt man gleiche Moleküle Chlorskatol und Pikrinsäure in stark konzentrieten Benzollösungen, so färbt sich die Flüssigkeit rot, und es kristallisiert nach einiger Zeit das Pikrat in roten Nadeln aus, die sich durch Umkristallisieren aus Benzol reinigen lassen.

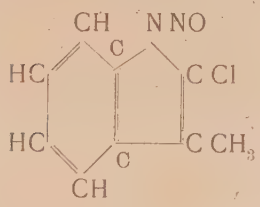
Das Pikrat schmilzt bei 120° unter Zersetzung und ist in Alkohol sehr leicht etwas schwerer in Äther und Benzol, noch weniger in Ligroin löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1228 g Substanz ergaben bei 14° und 755 mm Druck 14,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,23 %	13,95 %

n-Nitroso-α-Chlorskatol



Eine Lösung von Chlorskatol in Eisessig wurde unter Kühlung mit Eis mit einem Überschuss von Natriumnitrit in konzentrierter wässeriger Lösung versetzt. Die Lösung färbte sich hierbei gelb und nach Zusatz von Wasser fielen feine, schön zitronengelbe Nadeln aus. Diese filtrierte ich ab, wusch sie bis zur

vollständigen Entfernung des Natriumnitrits mit Wasser aus und trocknete sie schnell im Vakuum. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit war ein Umkristallisieren nicht möglich.

Das Nitrosochlorskatol schmilzt bei 45—46° unter Zersetzung. In Alkohol, Äther und Benzol ist es leicht löslich. Nach wenigen Stunden zersetzt es sich vollkommen, indem es zu einer braunen Masse zerfliesst. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt es die Liebermannsche Farbenreaktion.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit war es nicht möglich, eine genaue Analyse zu erhalten.

Stickstoffbestimmung.

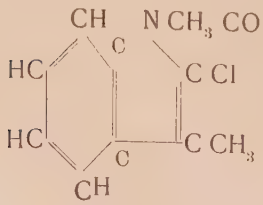
I. 0,1483 g Substanz ergaben bei 14° und 557 mm Druck 16,8 ccm N.

II. 0,1534 g Substanz ergaben bei 16° und 749 mm Druck 18,1 ccm N.

III. 0,1249 g Substanz ergaben bei 14° und 754 mm Druck 14,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
N = 14,43 %	13,42 %	13,74 %	13,79 %

n-Acetyl-α-chlorskatol.



Da fast alle Indole, wenn auch teilweise erst beim Erhitzen über 200° im Rohr, mit Essigsäureanhydrid Acetylverbindungen bilden, so lag es nahe, auch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das α-Chlorskatol zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich 2 g Chlorskatol mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Rohr auf 150°. Durch Eingiessen in Wasser zersetzte ich das Essigsäureanhydrid, wobei sich ein dickes Öl abschied. Dieses trennte ich durch Abgiessen möglichst von der Flüssigkeit, neutralisierte den noch anhaftenden Teil derselben mit Sodalösung und destillierte mit Wasserdämpfen. Das hierbei übergehende, farblose Öl erstarrte allmählich; ich filtrierte dann die feste Masse ab und kristallisierte sie aus verdünntem Alkohol um.

Die so erhaltene Acetylverbindung bildet weisse Nadeln, die bei 45—46° schmelzen und in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird sie nicht zersetzt.

Chlorbestimmung.

0,1444 g Substanz ergaben 0,0986 g Ag Cl.

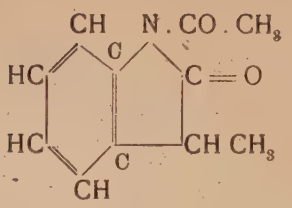
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,08 %	16,88 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2023 g Substanz ergaben 0,4705 g CO^0 und 0,0917 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,59 %	63,43 %
H = 4,86 %	5,07 %

n-Acetyl-β-methylindolinon aus Chlorskatol.



Als ich, um die vorige Verbindung zu erhalten, anstatt wasserfreien Natriumacetats krystallisiertes anwandte, erhielt ich bei der Destillation mit Wasserdämpfen hauptsächlich einen chlorfreien Körper.

Um die Natur dieser Verbindung festzustellen, suchte ich sie in reinem Zustande zu erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 2 g Chlorskatol mit 2 g krystallisiertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid, dem ich noch einige Tropfen Wasser zugesetzt hatte, 5 Stunden im Rohr auf 160°. Durch Eingiessen in Wasser zersetzte ich das Essigsäureanhydrid, filtrierte das sich hierbei abscheidende Öl nach dem Erstarren ab und destillierte es mit Wasserdämpfen.

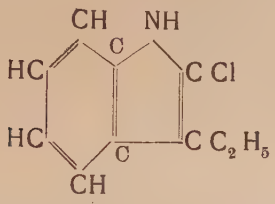
Die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhaltenem weissen Nadeln schmolzen bei 79° und erwiesen sich als identisch mit dem von Brunner[1] aus dem β-Methylindolinon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Produkt. Unter diesen Bedingungen hatte also schon das Wasser genügt, um das Chloratom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen.

---

1) Monatsh. f. Ch. XVIII, 535.

Es ist den Brunner'schen Ausführungen hinzuzufügen, dass die Verbindung mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Auch ist die Reinigung des Körpers durch Wasserdampfdestillation eine einfache.

β-Aethyl-α-chlorindol.



Entsprechend dem Chlorskatol wurde das β-Aethylchlorindol aus dem β-Aethylindolinon dargestellt. Letzteres erhielt ich nach den Angaben von Brunner[1] aus dem Butyrylphenylhydrazid durch Erhitzen mit Kalk.

Die weitere Darstellung entsprach vollkommen derjenigen des Chlorskatols nur mit dem Unterschiede, dass ich mit Phosphortrichlorid 25 Minuten auf 75° erhitzte.

Das β-Aethylchlorindol bildet weisse, glänzende Blättchen, die bei 43° schmelzen. Schon nach kurzer Zeit färben sie sich an der Luft blutrot und zerfliessen alsdann zu einer roten Flüssigkeit. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig leicht löslich. Gleich dem Chlorskatol giebt sie nicht die Fichtenspahnreaktion und zeigt auch sonst ein dem Chlorskatol gleiches Verhalten.

Chlorbestimmung.

0,1734 g Substanz ergaben 0,1362 g Ag Cl.

1) Monatsh. f. Ch. XVIII. 538.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,74 %	19,42 %

Stickstoffbestimmung.

0,1467 g Substanz ergaben bei 17° und 754 mm Druck 9,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,82 %	7,64 %

Pikrat des β-Aethyl-α-chlorindols.

$(C_{10}H_{10}NCl) . (C_6H_2[NO_2]_3OH)$

Molekulare Mengen β-Aethyl-α-chlorindol und Pikrinsäure wurden in konzentrierten Benzollösungen in der Wärme zusammengebracht. Die sich ausscheidenden roten Nadeln wurden durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt.

Das Pikrat schmilzt bei 87° und ist in Alkohol sehr leicht, ein wenig schweren in Äther und Benzol löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1099 g Substanz ergaben bei 14,5° und 767 mm Druck 12,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,74 %	14,06 %

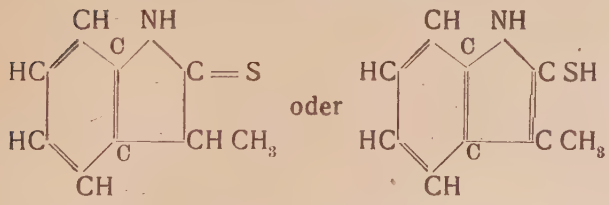
Verhalten des α-Chlorskatols gegen Kalilauge.

2 g Chlorskatol wurden mit 20 g 20prozentiger, alkoholischer Kalilauge 3 Stunden auf 160° im Rohr erhitzt. Der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand

mit ein wenig Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiert und mit Wasserdämpfen destilliert. Da hierbei kein Chlorskatol überging, so musste sich dies vollkommen umgesetzt haben. Nun schüttelte ich die neutrale Flüssigkeit mit Äther aus, trocknete denselben mit Kaliumcarbonat und erhielt so nach dem Verdunsten des Äthers ein bräunliches Öl, das nach einiger Zeit erstarrte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin und Benzol erhielt ich weisse Nadeln, die wie das β-Methylindolinon bei 123° schmolzen und auch die Eigenschaften dieses Indolinons zeigten.

Es war also durch die Einwirkung von Kalilauge das Chloratom des Chlorskatols durch die Hydroxylgruppe ersetzt und das β-Methylindolinon zurückgebildet worden.

β-Methylthioindol.



Da es nach dem Vorigen gelungen war, das Chloratom des Chlorskatols durch die OH Gruppe zu ersetzen, so versuchte ich nun auch, anstatt dieser die SH Gruppe einzuführen.

Beim Kochen mit gesättigter alkoholischer Kaliumsulthydratlösung trat noch kein Ersatz des Chlor-

atoms ein. Erst beim längeren Erhitzen auf 120 bis 125° machte sich eine geringe Abscheidung von Chlorkalium bemerkbar, das sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_9 H_8 NCl + KSH = C_9H_9 NS + KCl$$

Es tritt also ein Molekül Chlorskatol mit einem Molekül Kaliumsulfhydrat in Reaktion unter Bildung von β-Methylthioindol und Abspaltung von Chlorkalium.

Die beste Ausbeute erhielt ich auf folgende Weise: g Chlorskatol werden mit 60 g einer gesättigten, alkoholischen Lösung von frisch bereitetem Natriumsulfhydrat 5 Stunden im Rohr auf 130° erhitzt. Der Alkohol wird durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Hierbei bleibt das unveränderte Chlorskatol ungelöst, während das Thioindol in Lösung geht. Die von dem unveränderten Chlorskatol abfiltrierte Flüssigkeit wird mit wenig Äther ausgeschüttelt, harzige Verunreinigungen zu entfernen. Nach der Trennung vom Äther wird die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, wobei sich das β-Methylthioindol ausscheidet. Dieses filtriert man ab, trocknet es auf einem Tonteller und reinigt es durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin.

Es bildet langgestreckte, lichtbrechende Prismen, die bis über 1 cm lang werden. Sie sind durchsichtig hellgelb und schmelzen bei 120—121°. Das Thioindol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin, Petroläther und heissem Wasser.

In konzentrierten Alkalien ist es reichlich löslich und lässt sich aus der alkalischen Lösung mit Äther nicht aussohütteln. Beim Neutralisieren der alkalischen Lösung scheidet es sich unverändert wieder aus. In konzentrierter Salzsäure ist es fast unlöslich, in verdünnter nicht reichlicher wie in Wasser; dagegen löst es sich leicht in konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Beim längeren Kochen mit Wasser zersetzt es sich allmählich. Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht unzersetzt destillieren. In Vakuum destilliert, geht es bei 125 bis 130° und 15 mm Druck als ein gelbliches Öl über, das beim Erkalten sofort erstarrt. Es hat einen eigenartigen, unangenehmen Geruch, der an den des Skatols erinnert. Eine wässerige Lösung des Thioindols reduziert Kaliumpermanganat schon in der Kälte sofort. Ammoniakalische Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung werden erst beim Erhitzen reduziert. Versetzt man eine alkoholische β-Methylthioindollösung mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit rot färbt. Das Thioindol giebt nicht die für die Indolinone charakteristische Farbenreaktion mittelst konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumdichromat. Auch mit Eisenchlorid tritt keine Farbenveränderung ein, wohl aber eine braune Ausscheidung.

Schwefelbestimmung.

Diese wurde nach Carius mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 250° ausgeführt. 0,1341 g Substanz ergaben 0,1903 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 19,65 %	19,49 %

Stickstoffbestimmung.

0,1326 g Substanz ergaben bei 15° und 754 mm Druck 9,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,60 %	8,78 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Sie wurde in einem mit Kupferoxyd und Bleichromat gefüllten Rohr ausgeführt. 0,1989 g Substanz ergaben 0,4814 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,19 %	66,01 %
H = 5,56 %	5,63 %

Pikrat des β-Methylthioindols.

$(C_9H_9NS) . (C_6H_2[NO_2]_3OH)$

Fügt man zu einer konzentrierten, alkoholischen Lösung des β-Methylthioindols eine molekulare Menge kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheiden, sich nach einiger Zeit schön rote Nadeln aus, die man durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhält.

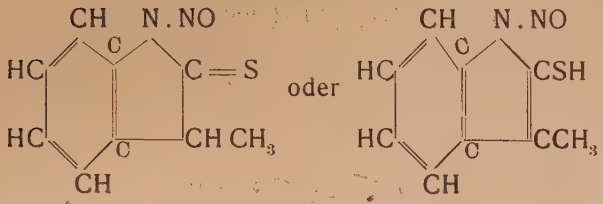
Das Pikrat schmilzt bei 139° unter Zersetzung und ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1328 g Substanz ergaben bei 20° und 763 mm Druck 16,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,32 %	14,18 %

n-Nitroso-β-methylthioindol.



Löst man β-Methylthioindol in Eisessig und fügt unter Kühlung mit Eis einen kleinen Überschuss von Natriumnitrit in konzentrierter, wässriger Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit tief gelb und nach Zusatz von wenig Wasser fällt ein zitronengelber aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wird zur Entferung des Natriumnitrits mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

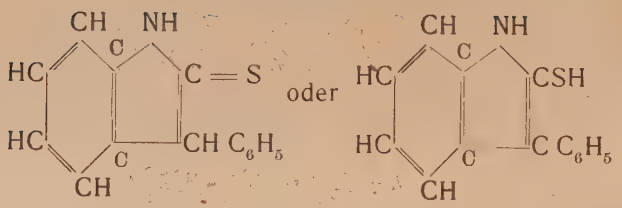
Die Verbindung schmilzt bei 124—125° und starkem Aufschäumen und Braunfärbung und ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Beim Erhitzen der Lösungen oder längerem Stehen derselben tritt Zersetzung ein. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert sie die Liebermannsche Farbenreaktion. Von konzentrierter Salzsäure wird sie in der Wärme zerstört und zu einer violetten Flüssigkeit gelöst.

Stickstoffbestimmung.

0,1721 g Substanz ergaben bei 22° und 757 mm Druck 21,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,61 %	14,4 %

β-Aethylthioindol.



Zur Darstellung dieser Verbindung ging ich von dem β-Aethylchlorindol aus, indem ich 2 g dieser Verbindung mit 40 g einer gesättigten, alkoholischen Natriumsulfhydratlösung 4 Stunden im Rohr auf 140° erhitzte. Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das etwa noch unverändert gebliebene Aethylchlorindol von dem in Lösung befindlichen Aethylthioindol abfiltriert. Beim Neutralisieren dieser alkalischen Lösung mit Essigsäure schied sich das Aethylthioindol aus, das ich abfiltrierte, trocknete und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin reinigte.

Es bildet langgestreckte, lichtbrechende, messbar grosse Prismen von durchsichtig gelber Farbe. Es schmilzt bei 138—139°. Der Geruch ist dem des Methylthioindols sehr ähnlich. In Alkohol, Äther und Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Ligroin, Petroläther und heissem Wasser. In Alkalien löst es sich reichlich, dagegen ist es in konzentrierter Salzsäure fast unlöslich.

Schwefelbestimmung.

0,1813 g Substanz ergaben 0,2348 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 18,09 %	17,75 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1526 g Substanz ergaben 0,3796 g CO_2 und 0,0903 g H_2O.

Berechnet;	Gefunden:
C = 67,73 %	67,84 %
H = 6,26 %	6,62 %

Pikrat des β-Aethylthioindols.

$(C_{10}H_{11}NS) \cdot (C_6H_2[NO_2]OH)$

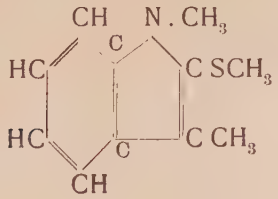
Dieses Pikrat schied sich nur bei Anwendung ganz konzentrierter Lösungen aus. Ich verdunstete daher eine Lösung molekularer Mengen Aethylthioindol und Pikrinsäure in Benzol und liess die ganz konzentrierte Lösung erkalten. Hierbei schied sich das Pikrat in dunkelroten Nadeln ab, die bei 102—103° unter Zersetzung schmolzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1216 g Substanz ergaben bei 19° und 761 mm Druck 14,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,82 %	14,25 %

Methyläther des n-, β-Dimethylthioindols.



Zu einer Auflösung von 0,8 g metallischem Natrium in Methylalkohol setzte ich 5 g Jodmethyl und alsdann eine Auflösung von 2 g β-Methylthioindol in Methylalkohol hinzu. Dieses Gemisch erhitzte ich im Rohr drei Stunden auf 100°. Den Alkohol und das überschüssige Jodmethyl brachte ich zur Verdunstung und nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf. Hierbei schied sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte. Dieses filtrierte ich ab und destillierte es mit Wasserdämpfen. Das hierbei übergehende Öl, das schon grösstenteils im Kühler erstarrte, kristallisierte ich erst aus Petroläther, alsdann aus verdünntem Alkohol um.

Es bildet so farblose Kristallblättchen, die bei 138—139° unter Zersetzung zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen. In Alkohol ist es leicht, schwerer in Äther und Benzol, noch weniger in Petroläther, Ligroin und heissem Wasser löslich. Von konzentrierter Salzsäure wird es leicht gelöst, dagegen bildet es mit konzentrierter Kalilauge erwärmt farblose Öltröpfchen, die erst bei längerem Erwärmen allmählich verschwinden. Die Dämpfe des Äthers färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn blauviolett.

Schwefelbestimmung.

0,1362 g Substanz ergaben 0,1672 g $BaSO_4$.

Berechnet;	Gefunden:
S = 16,77 %	16,86 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1486 g Substanz ergaben 0,3749 g CO_2 und 0,0921 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,04 %	68,81 %
H = 6,85 %	6,93 %.

Verhalten des α-Chlorskatols gegen Ammoniak.

Um die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im α-Chlorskatol weiter zu prüfen, liess ich Ammoniak auf dasselbe einwirken. Zu diesem Zwecke erhitzte ich das α-Chlorskatol 12 Stunden im Rohr auf 250° mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol. Selbst bei dieser hohen Temperatur erhielt ich nach dem Verdunsten des Alkohols und Destillation des Rückstandes mit Wasserdämpfen das Chlorskatol zum grossen Teil zurück, während ein Teil davon verharzt war.

Bei Einwirkung eines Gemisches gleicher Teile wässerigen und alkoholischen Ammoniaks ging jedoch schon nach sechsstündigem Erhitzen im Rohr auf 180° und nach dem Verdunsten des Alkohols bei der Destillation mit Wasserdämpfen kein Chlorskatol mehr über. Den Destillationsrückstand schüttelte ich daher mit Äther aus, trocknete diesen mit Kaliumcarbonat und erhielt nach dem Verdunsten des Äthers ein bräunliches Öl, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin und Benzol erhielt ich fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 122°.

Die Stickstoffbestimmung und die Eigenschaften dieses Körpers ergaben jedoch, dass das Ammoniak nicht als NH_3 sondern als Ammoniumhydrat NH_4OH

gewirkt und sich das β-Methylindolinon nach folgender Gleichung zurückgebildet hatte:

$$C_9 H_8 NCl + NH_4 OH = C_9 H_8 NOH + NH_4 Cl.$$

Alle Versuche eine andere Einwirkung des Ammoniaks zu erzielen, blieben erfolglos.

Stickstoffbestimmung.

0, 1328 g Substanz ergaben bei 15° und 761 mm Druck 10,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,54 %	9,47 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis meinen ehrfurchtsvollsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für das mir entgegengebrachte rege Wohlwollen und die mir erteilten wertvollen Ratschläge